

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.<sup>7</sup>

C07D487/08

/(C07D487/08

241: 00 241: 00)

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00810013.6

[43] 公开日 2002 年 9 月 25 日

[11] 公开号 CN 1371377A

[22] 申请日 2000.7.4 [21] 申请号 00810013.6

[30] 优先权

[32] 1999.7.5 [33] DE [31] 19930736.9

[86] 国际申请 PCT/DE00/02111 2000.7.4

[87] 国际公布 WO01/02404 德 2001.1.11

[85] 进入国家阶段日期 2002.1.7

[71] 申请人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 W·克劳克曼

E·夫劳恩多弗

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事  
务所

代理人 吴亦华

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 利用乙二胺生产三亚乙基二胺的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种生产三亚乙基二胺的方法,该方法  
利用乙二胺作为原料,使用 Pentasil 型沸石催化剂。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

## 权 利 要 求 书

1. 一种利用沸石催化剂由乙二胺生产三亚乙基二胺的方法，其中：
  - 在连续操作中，原料流含有 5-80%wt 的乙二胺，
  - 沸石催化剂为 Pentasil 型沸石催化剂，其 Si:Al 原子比为 100:1 至 700:1，并且至少部分以  $H^+$  和/或  $NH_4^+$  的形式存在或使用，
  - 原料流的含水量为 2-60%wt，
  - 反应温度在 290-400℃ 之间。
2. 权利要求 1 的方法，其中沸石催化剂的 Si:Al 原子比为 100:1 至 250:1。
3. 上述权利要求之一的方法，其中反应温度在 310-370℃ 之间。
4. 上述权利要求之一的方法，其中连续操作中的原料流含有 20-70%wt 的乙二胺。
5. 上述权利要求之一的方法，其中 WHSV 在  $0.05-6h^{-1}$  之间。
6. 上述权利要求之一的方法，其中反应器内的压力(绝对压力)在 0.1-10 巴之间。
7. 上述权利要求之一的方法，其中乙二胺与 0-200Mol% 的哌嗪一起使用。
8. 上述权利要求之一的方法，其中在原料流中使用的水/乙二胺/哌嗪的重量比约为 10-40:20-50:20-50。
9. 上述权利要求之一的方法，其中 Pentasil 型沸石催化剂为 ZSM-5、ZSM-11 型沸石或它们的混合结构。
10. 上述权利要求之一的方法，其中所使用的沸石催化剂至少部分是在惰性气体氛围中，在氧或供氧物质存在下，在 250-800℃ 的温度范围内，优选在加热速率为 0.1℃/分钟至 20℃/分钟下进行再生。
11. 上述权利要求之一的方法，其中在至少两个并行连接的反应区内连续无间断地进行转化，至少其中一个反应区可以与原料流和/或产物流断开，以进行催化剂的再生。

12. 上述权利要求之一的方法，其中在将 Pentasil 型沸石催化剂用于本方法之前，优选在施于载体和/或制成棒状物之前，利用质子酸对其进行洗涤。

## 利用乙二胺生产三亚乙基二胺的方法

本发明的目的是一种利用乙二胺(1,2-二氨基乙烷,下文称为 EDA)和 Pentasil 型沸石催化剂生产三亚乙基二胺(1,4-二氮二环[2,2,2]辛烷,下文称为 TEDA)的方法。

三亚乙基二胺是重要的化学原料,尤其是用于生产药剂和塑料,特别是用作生产聚氨酯的催化剂。

生产 TEDA 的各种已知方法基本通过起始原料和催化剂的种类来区别。从原则上讲,使用有利的起始化学物质如乙醇胺或乙二胺(EDA)作为原料是有利的。但尤其在针对原料 EDA 时,已经证明常用方法选择性不是很好。另外,由于由循环反应所引起的污染物难以分离,该方法不能在工业上应用。

已经有人提出利用 EDA 来生产 TEDA 的方法。

在 US 3 285 920 (H. G. Muhlbauer 等, Jefferson Chemical Co.)中描述了一种同时生产 TEDA 和哌嗪(下文称为 PIP)的方法,这是一个两阶段方法,按照该方法,在一个阶段首先在氨、氢气存在时,在还原性胺化方法中,利用金属氧化物氢化催化剂,将乙二胺、乙醇胺和/或它们的低聚物转化成哌嗪和 N-( $\beta$ -氨基乙基)-哌嗪的混合物,然后在分离出哌嗪后,在环化催化剂如磷酸盐和硅铝酸盐存在时,环化剩余物。所得到的 TEDA 的产率为大约 25%,哌嗪大约为 12%。

在 EP 0 158 319 (Union Carbide Corp.)中,提出将沸石催化剂如 ZSM-5 用于生产 TEDA。EP 0 158 319 主要将环状胺类化合物作为原料。

根据 DE 3 735 212-A1(对应于 EP 0 313 753)和 DE 3 735 214-A1(对应于 EP 0 313 734,两者都是 Hüls AG 的),可知一种在 Pentasil 型沸石催化剂存在时,通过转化乙醇胺和/或乙二胺生产 PIP/TEDA 混合物的方法。按照该方法,引导反应物在气态形式下,经填充床催化剂

进行反应，温度为 280-380℃，LHSV(液体时空速)为 0.1-10h<sup>-1</sup>，绝对压力为 0.1-10 巴。其中还提出起始化合物与稀释剂如水一起使用。

按照 EP 0 382 055-A1(对应于 DE 3 903 622, BASF AG)，在液相反应情况下，在如下优选的反应条件下，在铝、硼、镓和/或铁的硅酸盐沸石上，1,2-二氨基乙烷和 0-200 mol% 的哌嗪被转化成 TEDA：反应温度为 100-300℃，压力为 1-5 巴，WHSV 为 1-10h<sup>-1</sup>。如果反应是在气相中进行的，则温度优选为 200-400℃。可以使用溶剂或稀释剂如水。

DE 3 934 459-A1(Bayer AG)描述了一种在具有弱化酸性的 Pentasil 型沸石上转化 EDA 生产 TEDA 和哌嗪(PIP)的方法。按照 DE 3 934 459-A1，利用碱金属阳离子置换至少 50% 全部可置换的阳离子可以得到这类沸石，或者是沸石骨架上的铝已经被铁同晶置换了的沸石。按照 DE 3 934 459-A1，已经证明未经此法处理的 ZSM-5 催化剂则不够合适。在 300-400℃ 的温度及 0.03-2.0kg/kgEDA/kg 沸石/h 的催化剂负荷下进行转化，所使用的 EDA/水混合物中每摩尔 EDA 对应水 2-25 摩尔，优选为 5-15 摩尔。

在更新的美国专利文献(US 5 731 449 和 US 5 741 906; Air Products and Chemicals Inc. 以及 US 5 041 548 Idemitsu Kosan Ltd.)中，提出了使用改性的 Pentasil 催化剂由 EDA 生产 TEDA 的方法。例如，按照 US 5 041 548(Idemitsu Kosan Ltd.)，其中提出使用 ZSM-5 型沸石催化剂，该催化剂是在有机环化剂如四烷基铵化合物存在下生产的。

在 US 5 756 741(Air Products and Chemicals Inc.)中，描述了一种两阶段的方法，其中首先通过环化反应由氨基化合物产生一富含哌嗪的中间相，然后将其转化成 TEDA，如通过加入 EDA 来实现。

按照现有技术，这些方法的共同之处是形成 TEDA 的选择性低、需要大量的水作为稀释剂、以及如果可能的话，额外的耗费的催化剂生产/改性。本发明的目的是开发一种由容易得到的含 N 的起始化合物生产 TEDA 的方法，该方法简单易行，尤其是同现有技术相比，可确保提高的选择性。因此本发明的目的是一种利用沸石催化剂来转化乙二

胺(EDA)的方法,该方法避免了现有技术的缺点,如尤其为选择性低、大量产生噁嗪的缺点,并且达到高纯度TEDA的高收率。

本发明的任务是通过一种利用沸石催化剂由乙二胺生产三亚乙基二胺的方法来解决的,其中:

- 在连续操作中,原料流含有5-80%wt的乙二胺,优选为20-70%wt,特别优选为35-60%wt,

- 沸石催化剂为Pentasil型沸石催化剂,其Si:Al原子比为100:1至700:1,优选为100:1至350:1,特别优选为100:1至250:1,尤其为150:1至250:1,并且至少部分以 $H^+$ 和/或 $NH_4^+$ 的形式,优选为 $H^+$ 的形式存在或使用,

- 基于原料流而言,该原料流的含水量为2-60%wt,优选为10-40%wt,特别优选为10-30%wt,

- 反应温度为290-400℃,优选为310-370℃,特别优选为310-350℃。

本发明的优选实施方案是从属权利要求的主题。

在本发明方法中用作生产三亚乙基二胺的催化剂的Pentasil型沸石催化剂具有二氧化硅和氧化铝的晶体骨架结构。如果该Pentasil型沸石催化剂的Si:Al原子比如上文所述,则针对这类沸石材料或者针对可以得到这类沸石材料的方法,基本上没有其它要求。

例如,下列Pentasil型沸石催化剂均适用于本发明:ZSM-5、ZSM-11、ZSM-23、ZSM-53、NU-87、ZSM-35、ZSM-48以及至少两种上述沸石的混合结构,尤其为ZSM-5和ZSM-11以及它们的混合结构。

如果用于本发明的Pentasil型沸石催化剂由于生产类型所致不是所希望的酸H形式,而是例如Na形式(或其它盐的形式),则可以通过离子交换,如利用铵离子,以及后续的煅烧过程或用酸处理,将其全部或部分转化成所要求的 $H^+$ 或 $NH_4^+$ 形式。为了达到最大可能的选择性、高的转化率及长的运行寿命,如果对沸石进行改性是有利的。适合的催化剂改性是按照现有技术利用质子酸如盐酸、硫酸、氢氟酸、磷酸、羧酸或二羧酸和/或络合物形成剂和/或水蒸汽,对变形或未变形的沸

石材料进行处理。

另外，已经证明下列反应条件是有利的：

-WHSV(重时空速)为  $0.05-6h^{-1}$ ，优选为  $0.2-1h^{-1}$ ，特别优选为  $0.6-1h^{-1}$ ，

-压力(绝对压力)为 0.1-10 巴，优选为 0.8-2 巴。

原料物流可以富含惰性载气如氮气和/或氩气，针对这一目的优选用氩气进行饱和。

优选地，反应如下进行：将水、EDA 和 PIP 在固定条件下在连续操作中加入，其中水、EDA 和 PIP 的重量比为 10-40:20-60:20-50，优选为 10-40:20-50:20-50，特别优选为 15-25:20-50:20-50，尤其约 20:40:40，从而如果必须的话，使 PIP 或 EDA 的份额可以在对一种有利或对另一种不利的情况下分别被降低或提高。在反应器中也可能加入其它氮类化合物，并将其转化成 TEDA。这类氮化合物优选为哌嗪衍生物如羟乙基哌嗪或氨乙基哌嗪。向原料流中加入这类化合物优选应不超过 20%wt 的份额。也可以使用 1,2-乙醇胺。但该物质可能会形成难以分离的副产物，优选使用少于 5%wt 的乙醇胺。

已显示，在加入尤其 35-60%wt，如约 40%wt 的 EDA 时，该反应可以按固定条件连续这样进行，以致 EDA 几乎全部转化成 TEDA 和 PIP，其中 PIP 与其它可能存在的中间产物和/或副产物一起从产物流中除去，如通过蒸馏除去，并且与大约相同量的 EDA(按%wt)混合并再次被加入到反应中。

优选通过设定反应器进料中相应的 EDA/PIP 比值来实施该方法，该比值的设定方式应使 PIP 的消耗在平衡中趋于 0，即作为结果，在连续操作过程中，基本上不需要加入另外的 PIP。

在这种反应实施情况下，令人吃惊的是所产生的 EDA 的量实际上为 0。按照本发明的方法，反应器排放物的分离特别简单。

该方法的特殊优点是含有 TEDA 及哌嗪的中间馏分可以再次送至催化剂中。另外，来自其它氮环化/缩合反应的其它氮化合物的强制废物可以加入到本发明的反应中，而收率不会明显变劣。

因此，本发明的方法可以达到下列优点：

- 根据价格及可获得性，该方法可以利用哌嗪或哌嗪衍生物如羟乙基哌嗪或氮乙基哌嗪代替用作原料的 EDA。

- 基于 EDA 至 TEDA 的转化率，可以达到高的选择性。

- 基本上唯一的副产物哌嗪可以通过合适的反应实施方式，再次加入到工艺中，转化成 TEDA。由于 TEDA 在反应条件下是稳定的，未转化的哌嗪和 TEDA 的混合物也可以再次加入到催化剂中。

为了增强稳定性，本发明所使用的沸石可以承载在纤维素材料、粘土、粘结剂或金属氧化物如氧化铝、铝氧化物、二氧化硅上。另外也可以将它们用作球形颗粒或涂到玻璃或其它物体上。

从原则上讲，用于形成相应形状的所有方法均可以用于本发明所使用的沸石的强化成型过程。优选的方法是那些利用常规挤出器进行挤出成型的方法，例如形成通常直径为 1-10mm、优选为 2-5mm 的棒状物。如果需要粘结剂和/或助剂，则宜在挤出前设置混合或捏合过程。如果需要的话，在挤出后进行煅烧步骤。如果需要的话，可粉碎所得到的棒状物，优选成为颗粒或碎片，其粒径为 0.5-5mm，尤其为 0.5-2mm。该颗粒或碎片以及按任何其它方式形成的催化剂主体实际上不含有比最小粒径为 0.5mm 的粒子更细的颗粒。

在优选的实施方案中，基于催化剂的总质量，用于本发明的成型沸石含有最高达 80%wt 的粘结剂。特别优选的粘结剂含量为 1-50%wt，尤其为 3-35%wt。从原则上讲，用于这一目的的所有化合物均适合用作粘结剂，优选利用硅、铝、硼、磷、锆和/或钛的化合物，尤其为氧化物。二氧化硅是特别有利的粘结剂，其中  $\text{SiO}_2$  可以以硅溶胶或四烷氧基硅烷的形式加入到成型过程中。镁和铍的氧化物以及粘土如蒙脱石、高岭土、膨润土、多水高岭土、迪开石 (Dickite)、珍珠陶土 (Nacrite) 及蠕陶土均可以用作粘结剂。

强化成型过程的助剂的例子为挤出过程的成棒助剂，一种常用的成棒助剂为甲基纤维素。通常这类试剂在后续的煅烧步骤中完全被烧掉。

当使用用于本发明的沸石催化剂时，不管其形状如何，该催化剂均可在失活之后被再生，再生方法是通过有目的地燃烧掉造成失活的包层来进行再生。优选在含有精确定量供氧物质的惰性气体氛围中进行操作。在 WO 98/55228 和 DE 19723949-A1 中描述了这一再生过程，因此关于这一点，其中所公开的内容被完全引用以成为本申请内容的一部分。

要用于本发明、并且需要再生的沸石催化剂被加热到大约 250-800℃ 的温度范围内，优选为大约 400-550℃，尤其为大约 450-500℃，加热过程在转化设备或在外部炉中，在含有 0.1 至大约 20 体积份的供氧物质的气氛中进行，特别优选的供氧物质是氧气，优选以大约 0.1℃/min 至大约 20℃/min 的加热速率进行加热，优选为大约 0.3℃/min 至大约 15℃/min，尤其为 0.5℃/min 至 10℃/min。

在该加热阶段内，催化剂被加热到其上的包层，主要为有机物开始分解的温度，而同时该温度可通过氧含量调节，并因此不会升高到引起催化剂结构损坏的程度。通过设定相应的氧含量及相应的加热功率，使温度缓慢增加并且保持在低温下，这是防止所要再生的有机负荷高的催化剂局部过热的重要步骤。

如果虽然增加气流中供氧物质的量，但反应器排放口处废气流的温度仍然降低的话，则有机包层被烧尽了。处理过程的持续时间通常为大约 1 至 30 小时，优选为大约 2 至大约 20 小时，尤其为大约 3 至大约 10 小时。

按这种方式再生的催化剂在后续的冷却过程中，应保证冷却不要完成得太快（“急冷”），否则催化剂的机械强度会受到负面影响。

上文所使用的术语“供氧物质”涵盖了在给定的再生条件下，所有能够供氧或除去含碳和/或氮的残余物的物质。如下需要特别提到的是：通式为  $N_xO_y$  的氮氧化物，其中  $x$  和  $y$  的选择应使得形成中性的氮氧化物， $N_2O$ ，来自己二酸装置含有  $N_2O$  的废气流、 $NO$ 、 $NO_2$ 、臭氧或其中两种或多种物质的混合物。如果使用  $CO_2$  作为供氧物质，则在再生过程中优选将温度设定为 500-800℃。

在本发明方法的另一个实施方案中，在至少部分失活的催化剂按照再生过程进行加热之前，应利用溶剂在转化反应器或外部反应器中对其进行洗涤，以除去仍然粘在上面的有用产品。洗涤方式应使粘在催化剂上的有用产品从催化剂上除去，但不能将温度和压力选得太高，以至于大部分有机包层也被除去。优选只用适合的溶剂淋洗催化剂。因此转化产品能够很好地溶解其中的所有溶剂均可以考虑用于这一洗涤过程。所使用的溶剂的量以及洗涤过程的持续时间并不重要。该洗涤过程可以重复多次并可以在升高的温度下进行。如果用  $\text{CO}_2$  作溶剂，则超临界压力是优选的，否则该洗涤过程可以在标准压力或增高的或超临界压力下进行。在洗涤过程结束后，通常要干燥催化剂。尽管通常干燥过程并不重要，但干燥温度不应大大超过洗涤所使用的溶剂的沸点温度，以避免孔内、特别是微孔内的溶剂爆炸性蒸发，因为这也可能造成催化剂破坏。

该生产方法的一优选实施方案在于，本发明合成 TEDA 的连续方法不必在本发明的催化剂再生过程中被中断，以增大工艺生产量。这一点通过使用至少两个并行连接的反应器即可达到。

催化剂的再生方式可以这样进行，即使至少一个并行连接的反应器与所涉及的反应阶段断开，而使该反应器中所装载的催化剂再生，在连续方法的整个过程中，应至少有一个反应器总是处于可用于 EDA 转化的运行状态。

如果必要的话，不仅是水，而且其它稀释剂如氮或氩气（例如超出原料流的饱和状态之外）也可以加到催化剂中。如果将原料的组分预热则是有利的。

可以利用常规方法处理反应混合物。一种特别有利的方式包括接受反应混合物，并且通过蒸馏分离。如果需要的话，可以使 TEDA 从适合的溶剂中重新结晶，以改善其纯度。但这一点通常是不必要的，因为利用本发明的方法，可以生产纯度高于 95% wt 的 TEDA。

#### 实施例

在一个固定床反应器（内径 1mm，长度 1m）中，使反应在 320℃ 的等

温条件下进行 24 小时以上。利用常用方法分离反应产物，并进行鉴定。利用气相色谱对反应产物进行定量分析。

使用 ZSM-5 沸石作为催化剂 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 400，对应的 Si:Al 原子比为 200，为  $\text{H}^+$  形式)，在利用 20% wt 的  $\text{SiO}_2$  (基于成品棒状物的总量) 制成棒状物之前，利用 5% 的盐酸洗涤该催化剂。

起始产物含有 16% 的水、36% 的乙二胺、36% 的哌嗪和 12% 的三亚乙基二胺。对原料流的设定方式应使催化剂负荷 (WHSV, 重时空速, g 原料混合物 / g 催化剂 / h) 为 0.6h 至 1h。乙二胺的转化率为 100%，三亚乙基二胺的收率为 97.5%。

在大致固定的状态下，在所进行的实施例中，产物和原料混合物大致具有如下组成 (均为 % wt)：

#### 原料混合物

$\text{H}_2\text{O}$  15, EDA 36; PIP 36.0; TEDA 12; 副产物 1

#### 产物混合物

$\text{H}_2\text{O}$  17, EDA -; PIP 41; TEDA 38; 副产物 3

下列化合物是作为副产物 / 中间产物检测到的：

二甲基-吡嗪 0.4; N-乙基-哌嗪 0.4; DETA 0.2 NAEP 1.0; 较高级的 EPI 低聚物 ( $\text{Sdp.} > 200^\circ\text{C}$ ) 1.3.

